



# AUSLEGESCHRIFT

## 1 252 856

Int. Cl.:

C 03 c

Deutsche Kl.:

32 b - 17/22

Nummer: 1 252 856

Aktenzeichen: M 35515 VI b/32 b

Anmeldetag: 3. Oktober 1957

Auslegetag: 26. Oktober 1967

### 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von transparenten Kugellinsen mit einem transparenten Überzug, die für Verwendung in Reflexreflektoren geeignet sind, d. h. in solchen Reflektoren, die auch bei schrägem Lichteinfall ein einfallendes Lichtbündel im wesentlichen in der Richtung der Lichtquelle zurückwerfen.

Gemäß der Erfindung erstrebt man Verbesserungen an bisher bekannten Reflexreflektoren, bei denen eine Schicht aus kleinen Glaskugeln oder Glaskugellinsen in optischer Verbindung mit einer lichtreflektierenden, mit den rückwärtigen Flächen entweder in Berührung oder von diesen wenig im Abstand gehaltener Schicht steht, wobei ein auf die Oberfläche dieses Aufbaus auch im Winkel einfallender Lichtstrahl durch Refraktion und Reflexion in Form eines Kegels hoher Brillanz zurückgeworfen wird.

Die neuen Kugellinsen bestehen aus zwei Körpern, von denen der durchsichtige Glaskern einen höheren Brechungsindex ( $n_1$ ) als die auf ihm befindliche und fest an ihm haftende, konzentrische durchsichtige Überzugsschicht besitzt. Diese verleiht dem Verbundgefüge als Aufschichtung einen höheren als dem Kern eigenen Brechungsindex und gegebenenfalls eine bestimmte Farbtönung. Ihre Dicke richtet sich nach dem Durchmesser des Kernes, seinem Brechungsindex und nach dem erwünschten Verhalten des Gesamtaufbaus nach dem Belegen.

Da Billionen von Kügelchen zum Ausfüllen von  $0,03 \text{ m}^3$  erforderlich sind und eine Einfachschicht viele Tausende je  $6,5 \text{ cm}^2$  aufweisen kann, ist das Überziehen oder Beschichten mit größten Schwierigkeiten verknüpft; denn sie müssen einzeln für den von ihnen zu erfüllenden Zweck gleichförmige, voneinander nur ganz wenig abweichende Dicke aufweisen, wobei Dickenabweichungen von nur  $0,000254 \text{ mm}$  die optischen Eigenschaften, d. h. den schließlich effektiven Brechungsindex bei Perlen, z. B. von  $50 \mu$  und darunter, erheblich beeinflussen. Da die Überzugsschicht gleichmäßig sein muß und nur einen kleineren Bruchteil von dem Durchmesser von Kügelchen, deren Brechungsindizes z. B. in der Größenordnung von 2,2 oder darüber liegen, für Erreichen eines gewünschten Endbrechungsindex von etwa 2,9 ausmachen darf und ein Agglomerieren oder Aneinanderbleiben der Kügelchen verhindert werden muß, treten hier weitere Schwierigkeiten auf.

Das Verfahren nach der Erfindung zum Herstellen von derartigen transparenten Kugellinsen mit einem transparenten Überzug ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Brei oder eine Aufschlammung,

Verfahren zum Herstellen von transparenten Kugellinsen mit einem transparenten Überzug

Anmelder:

Minnesota Mining and Manufacturing Company,  
St. Paul, Minn. (V. St. A.)

Vertreter:

Dr.-Ing. H. Ruschke, Patentanwalt,  
Berlin 33, Auguste-Viktoria-Str. 65

Als Erfinder benannt:

Eugene L. McKenzie, St. Paul, Minn. (V. St. A.)

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 4. Oktober 1956  
(613 911)

### 2

die in einer wäßrigen Lösung von einem löslichen Alkalisilikat kleine Glasperlen oder Glaskugeln dispergiert enthält, zerstäubt wird und anschließend die Perlenüberzüge durch Entfernen des Wassers während des freien Falles der Partikeln zum Gelieren gebracht werden. Nach ihrer durch Antrocknung verfestigten Gelbildung werden die überzogenen Perlen mit einer wäßrigen Lösung einer als Säure wirkenden Substanz behandelt, um aus den Überzügen wesentliche Mengen des Alkalis zu entfernen. Daran schließt sich ein weiteres Trocknen bei erhöhter Temperatur, so daß eine vollkommene Verfestigung des Überzugs erhalten wird.

Die erfindungsgemäßen kugelförmigen, in ihrer Beständigkeit und ihrem Aufbau stabilen wie auch abriebfesten zusammengesetzten oder Verbundkörper, die verbesserte Winkleigenschaften, d. h. Reflex-Reflexionseigenschaften für senkrecht und ebenfalls für unter einem Winkel einfallende Strahlen aufweisen, werden auf diese Weise mit transparenten, konzentrischen Überzügen praktisch gleicher Dicke versehen, die Schildern und Markierungen größere Reflexreflexionsbrillanz und entsprechende Farbeffekte verleihen. So werfen sie auch bei schrägem Einfall ein Lichtstrahlenbündel im wesentlichen in der Richtung der Lichtquelle zurück, so daß z. B.

Insassen eines sich nähernden Fahrzeuges größere Sichtbarkeit bei Nacht gewährleistet wird.

Da die Überzugsschichten glatt und gleichmäßig beschaffen sind, können die Glasperlen nach bekannten Aufdampfverfahren halbkugelig mit glatten, reflektierenden Überzügen von Aluminium oder einem anderen Metall versehen werden.

Für Minderung der Blendung ist das Überziehen von großen Glasoberflächen mit Überzügen aus Kieselsäuregel bekanntgeworden. Die Art ihres Auftragens und ihres Effektes unterscheiden sich aber wesentlich von denjenigen nach der Erfindung.

Das neue einfache und wirtschaftliche Verfahren gestattet die Herstellung von Linsen hoher Wirksamkeit aus winzig kleinen Glaskügelchen und gleichmäßigen, konzentrischen und transparenten Überzügen gelenkter Dicke. Bei der vorgeschlagenen Stufenfolge wird um die kugeligen Glasperlen ein Kieselsäuregelüberzug an Ort und Stelle, »in situ«, angebracht und anschließend das auf der Oberfläche befindliche Gel getrocknet.

Die Figuren stellen eine Ausführungsform der Erfindung dar.

Fig. 1 zeigt im vergrößerten Maßstab einen Querschnitt durch eine nach der Erfindung hergestellte zusammengesetzte Kugellinse;

Fig. 2 ist eine Schnittzeichnung von der Reflexreflexion, aus der man das Zurückwerfen des Lichtes in Form eines brillanten Kegels erkennen kann, dessen Begrenzungen durch  $c$  und  $a'$  angegeben sind und dessen Achse im wesentlichen mit dem einfallenden Strahl  $b$  übereinstimmt, der auf den ebenen reflexreflektierenden Aufbau auftrifft;

Fig. 3 bis 5 sind stark vergrößerte Durchschnittszeichnungen verschiedener reflexreflektierender Ausführungen des Aufbaus nach der Erfindung, wobei ein Teil aus den neuartigen Kugellinsen besteht.

Die Kugellinse 10 hat einen konzentrischen, transparenten Überzug 12 auf ihrem durchsichtigen kugelförmigen Glasperlenkern 11, dessen Durchmesser gewöhnlich 125  $\mu$  nicht überschreitet, vorzugsweise etwa 10 bis 100  $\mu$  ist. Größere Durchmesser sind zwar bis zu 750  $\mu$  gut brauchbar, verbessern jedoch die Reflexreflexionseigenschaften nicht erheblich.

Die Dicke des transparenten Silikatüberzuges 12 richtet sich nach dem jeweilig erwünschten erhöhten effektiven Brechungsindex, wobei die räumlichen Überzüge ein optisch wichtiges kleines Stück vom Gesamtdurchmesser der Kugellinse ausmachen, für deren Farbgebung sie nur bis zu etwa 1  $\mu$  dick zu sein brauchen.

Die Zusammensetzung des transparenten Silikatüberzuges 12 kann in Abhängigkeit von geringeren Schwankungen bei seiner Herstellung etwas variieren. Vorteilhaft besteht er im wesentlichen zu über 50 Gewichtsprozent aus einem Kieselsäuregel praktisch trockener Beschaffenheit, auch dann, wenn es geringe Mengen eines Alkalis, wie Natrium, oder auch ein Farbpigment enthält, und ist ein kontinuierlicher gleichmäßiger Film und als optisch homogen insofern zu bezeichnen, als ohne wesentliche oder bedeutende Brechung in ihm Lichtquellen hindurchgehen, die aber an den Grenzschichten zwischen den Überzugsoberflächen und den angrenzenden, lichteindurchlassenden Medien mit verschiedenem Brechungsindex, z. B. zwischen dem Überzug und dem Perlenkern gebrochen werden. Die Belagschicht erscheint sogar in 400facher Vergröße-

rung als ein glatter, kontinuierlicher Film, wobei jegliche submikroskopische Poren, falls diese vorhanden sind, die gewünschten physikalischen und optischen Eigenschaften nicht wesentlich beeinflussen.

Der Brechungsindex des Überzuges ändert sich, wie angegeben etwas in Abhängigkeit von geringen Schwankungen bei seinem Herstellungsverfahren, wobei es vorteilhaft ist, wenn er praktisch derselbe wie derjenige der Materialien ist, die bei vielen bekannten reflexreflektierenden Gefügen für durchsichtige Decküberzüge benutzt werden, d. h. etwa 1,5. Spezifisch schwankt der Brechungsindex dieses Belages von etwa 1,46 bis 1,5. Während der Brechungsindex des Überzuges niedriger als derjenige des Kernes ist, hat die Zweielement-Verbund-Kugellinse, d. h. der mit der transparenten Überzugsschicht versehene Kern, einen größeren effektiven Brechungsindex als der Glasperlenkern, da er das funktionelle Äquivalent einer homogenen Kugel mit einem höheren Indexwert ist. Natürlich ist, wenn eine dünne Überzugsschicht aufgebracht wird, um der fertigen Kugellinse eine Farbe zu geben, keine besondere oder ausgeprägte Erhöhung bezüglich des effektiven Brechungsindex des zusammengesetzten Gebildes wahrnehmbar.

Erfindungsgemäß erfolgt das Überziehen der Glasperlen so, daß man Perlen in einer wäßrigen Suspension eines löslichen Silikates anmengt, und das Gemisch zu Einzelpartikeln zerstäubt oder aufspaltet. Trotz der Zerstäubung durch Versprühen sind erstaunlicherweise die Perlen am Ende durchaus vollkommen überzogen. Man könnte erwarten, daß sich die festen Perlen und die Lösung des Silikats während des Sprühens trennen würden. Überraschenderweise erhält man jedoch durch Zerstäuben effektiv Einzelpartikelchen aus einem Perlenkern mit einem Überzug aus einem löslichen Silikat. Die zerstäubten Partikeln werden in frei fallendem Zustand gehalten, währenddessen mindestens teilweise getrocknet, dann gesammelt und nach einer besonderen, bevorzugten Ausführungsform der Erfindung mit einer wäßrigen sauren Lösung behandelt, die mit dem alkalischen Anteil des aufgetragenen löslichen Silikates in Umsetzung tritt, so daß der größte Teil des Alkalis daraus entfernt wird. Die Partikeln werden alsdann durch Erhitzen auf eine über dem Siedepunkt des Wassers erhöhte, aber unter einer Temperatur getrocknet, die eine Auskristallisation (Entglasung) des Glases vom Kern oder ein Erweichen und Schmelzen der aufgetragenen Überzugsschicht zur Folge hat. Es entstehen dauerhafte, gegen Witterung und chemische Einwirkungen beständige Kugellinsen. Sind aber solche Eigenschaften nicht unbedingt erwünscht, dann kann die Säurebehandlung entfallen.

Die Glasperlen für das Verfahren können aus irgendeiner Glaszusammensetzung bestehen, sollen aber allgemein Brechungsindizes von mindestens 1,7 für fertige Kugellinsenelemente für reflexreflektierende Bauteile, die für Schaffung einer ebenen, freiliegenden Vorderfläche mit dem Außenüberzug versehen sind, einen solchen von mindestens 1,9 oder darüber aufweisen. Liegt dieser unter 1,9, dann wären außerordentlich dicke Überzüge von über 100% vom Perlendurchmesser erforderlich und als unzumutbar anzusehen. Mit Zunahme des Brechungsindex nimmt die Dicke der Überzugsschicht ab, wobei die Perlen mit einem Brechungsindex von 2,9 theoretisch keinen solchen Überzug für Gebrauch

in derartigen Reflexreflektoren benötigen. Mit so hohem Brechungsindex sind aber auf Grund der Eigenart der für die Zusammensetzung erforderlichen Rohmaterialien solche Perlen nur unter hohem Kostenaufwand herzustellen; sie sollen möglichst einen etwas niedrigeren Brechungsindex haben, wobei nur zu berücksichtigen ist, daß dieser nach dem Überziehen für Herstellung von reflexreflektierenden Bauteilen oder derartigen Gefügen etwa 2,9 ist.

Obwohl die Erfindung in der Hauptsache dazu dienen soll, Perlen von verhältnismäßig niedrigem Brechungsindex (z. B. 1,7) zu verwenden und sie so mit einem konzentrischen Überzug zu versehen, daß der tatsächliche Brechungsindex der überzogenen Glasperlen viel höher als der der ursprünglichen Perlen ist, kann das erfindungsgemäße Verfahren auch dazu dienen, eine Färbung bei Glasperlen hervorzurufen, die bereits einen ausreichend hohen Brechungsindex (von z. B. 2,5) haben, um sie für bestimmte Verwendungszwecke geeignet zu machen, ohne durch Hinzufügung eines konzentrischen Überzugs ihre optischen Eigenschaften zu ändern.

Erfindungsgemäß werden gewöhnlich als lösliches Silikat das leicht erhältliche und billige Natriumsilikat, wie auch äquivalente Silikate, wie z. B. das des Kaliums benutzt. Das Verhältnis von Alkali zu Kieselsäure ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ ) in dem Silikat, kann beträchtlich schwanken und liegt im Bereich von etwa 1:2 bis 1:4. Besonders gute Ergebnisse liefert ein Verhältnis von etwa 1:3,75. Im allgemeinen wird ein Natriumsilikat mit einem niedrigen  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis wegen seiner verringerten Alkalität bevorzugt, wobei ein leichteres Durchführen des Neutralisierens mit einer geringen benötigten Menge an sauer wirkender Substanz möglich ist. Mit einem Absinken des genannten Verhältnisses auf einen erheblich niedrigeren Wert wird das Silikat weniger löslich.

Je nach der gewünschten Dicke des Überzuges können Viskosität und Konzentration des wasserlöslichen Silikates variiert werden; die letztere liegt vorzugsweise im Bereich von 20 bis 40 Gewichtsprozent, wobei darüber erhöhte Temperaturen für Herstellung der Lösung einzuhalten sind.

Dieser oder einer anderen äquivalenten Lösung können geringe Mengen von transparenten färbenden Stoffen, z. B. Phthalocyaningrün, Phthalocyaninblau und andere entsprechende handelsgängige Pasten für Färbung der Kugellinsen hinzugefügt werden, die zwar unlöslich oder gering löslich sein dürfen, jedoch vorzugsweise zumindest leicht in der wäßrigen Natriumsilikatlösung dispergierbar und besonders beim Trocknen des Überzuges bei den hierfür vorgesehenen Temperaturen beständig sein sollen. Bezogen auf das Gewicht des löslichen Silikates, können solche farbgebenden Gemische bis zu etwa 10 Gewichtsprozent an organischen Farbstoffen enthalten.

Die Glasperlen oder -kerne werden in einer Natriumsilikatlösung unter Umrühren bis zur Bildung eines Breies (Aufschlammung) dispergiert und in diesem gleichförmig dispergierten Zustand während dessen Versprühen oder Zerstäuben in eine Trockenkammer gehalten. Der Anteil der zu überziehenden Glaskerne soll mindestens 50 Gewichtsprozent von der Aufschlammung betragen. Ihr Versprühen zu kleinen tropfenartigen Gebilden aus einem mit einer Schicht aus Natriumsilikatlösung umspülten Glas-

kern erfolgt zweckmäßig unter Druck durch ein Düsenmundstück unter Anwendung von Gegenluft, die gegebenenfalls entfallen kann, deren Druck jedoch nicht so hoch sein darf, daß die Silikatlösung von den Perlen weggeblasen wird.

Dieser Vorgang kann sich bei Raumtemperatur oder bei höheren Temperaturen, etwa 65° C abspielen, die infolge der durch sie herbeigeführten Verringerung der Viskosität der Aufschlammung deren Zerstäuben oder Versprühen begünstigen und daher zu empfehlen sind.

Infolge naturgemäß auftretender Oberflächenkräfte werden die Glaskerne praktisch gleichmäßig und einheitlich dick überzogen. Die Partikel aus der Aufschlammung werden nun frei fallend bei Raumtemperatur bis in die Nähe des Siedepunktes von Wasser oder bei erhöhten Temperaturen, und bei den letzteren nicht zu rasch, getrocknet, um ein Entstehen brüchiger, unebener und nur schwach an dem Perlenkern haftender Überzüge zu verhindern. Beim freien Fallen durch die Luft erstarren die Überzüge nach Abgabe des Wassers gelartig, so daß sie an den Wänden der Kammer nicht haftenbleiben und beim Auffangen nicht zu Aggregaten zusammenbacken.

Daran schließt sich unter heftigem Umrühren die Behandlung der überzogenen Perlen mit einem säurebildenden Salz in wäßriger Lösung in einem solchen Verhältnis, daß die Überzüge durch Umsetzung mit ihrem Alkalibestandteil unter Bildung eines Kieselsäuregels neutralisiert werden. Zu empfehlen sind hierbei etwas erhöhte Temperaturen, z. B. oberhalb 37,8° C bis zum Siedepunkt des Wassers. Die für diesen Neutralisierungsvorgang benötigte Zeit hängt von der Konzentration des säurebildenden Salzes, seiner Fähigkeit zur Umsetzung mit dem größten Alkalianteil und dem Ausmaß der erstrebten Neutralisation ab; bei 93,3° C genügt hierfür allgemein 1 Stunde. Zu den verwendbaren säurebildenden oder sauer wirkenden Stoffen gehören z. B. Salzsäure, Ammonchlorid, Salpetersäure und Schwefelsäure. Säurebildende Chloride sind besonders geeignet, da ihre entstandenen Salze, z. B. Natriumchlorid, in Wasser leicht löslich und daher von den überzogenen Perlen leicht entferntbar sind.

Nach Entfernen aus der sauren Waschflüssigkeit werden die überzogenen Perlen bei höheren Temperaturen über dem Siedepunkt des Wassers, aber unter solchen Temperaturen, bei denen eine Entglasung des Glasperlenkernes hervorgerufen wird, gewöhnlich nicht über etwa 370° C so getrocknet, daß praktisch alles Wasser aus dem Kieselsäuregelüberzug entfernt wird, so daß er schrumpft und auf den Perlenkernen als ein harter, festhaftender, zäher und durchsichtiger Überzug zurückbleibt. Die Trockentemperatur liegt natürlich unter solchen Temperaturen, bei denen das Glas der Perlenkerne schmilzt, wie auch unter denjenigen Temperaturen, bei denen der auf den Kernen befindliche Überzug schmilzt und abfließt. In den meisten Fällen kann man das Trocknen in 1 oder 2 Stunden einwandfrei und ausreichend bei Temperaturen unter etwa 200° C durchführen. Beim Entfallen der Säurebehandlung dient das Trocknen zum Hart- oder Starrwerden des Überzugs, führt aber leicht dazu, ihn in Wasser schwerlöslich zu machen.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wurden durchsichtige Glasperlen mit einem winzigen Durchmesser (d. h. 90% der Perlen hatten

einen Durchmesser von 18 bis 26  $\mu$ ) und mit einem Brechungsindex von 2,49 (die Perlen bestanden aus 67,5% Bleioxyd und 32,5% Titandioxyd) in einer wäßrigen Lösung von Natriumsilikat zwecks Bildung einer Aufschlammung eingemischt, die etwa 67 Gewichtsprozent Perlen und 33% einer 33%igen Natriumsilikatlösung enthielt. Das Natriumsilikat wies ein Verhältnis von  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:3,75$  auf.

Die Aufschlammung wurde in einen verschlossenen Behälter unter Druck eingebracht und bei einer Temperatur von 65° C gehalten. Um die Perlen in Suspension zu halten, wurde ununterbrochen gerührt und die Aufschlammung unter Anwendung eines Druckes von 0,4 kg/cm<sup>2</sup> in dem geschlossenen Behälter durch eine 1,6-mm-Düse einer Spritzpistole so versprüht, daß eine ununterbrochene Zuführung zur Düse aufrechterhalten wurde. In dem Maße, wie der sich langsam vorwärts bewegend Brei aus der Sprühdüse austrat, wurde Luft aus einer unter einem Druck von 4,20 kg/cm<sup>2</sup> stehenden Quelle durch ein konzentrisch mit der Sprühdüse angeordnetes Mundstück, wie auch durch einzelne Austrittsöffnungen geleitet, die die Luftstrahlen winklig durch den heraustretenden Brei lenkten. Der Luftstrom, der mittig aus der Sprühdüse austrat, diente hauptsächlich dazu, die Fortbewegung des Breies zu beschleunigen, wohingegen die im Winkel durch den austretenden Brei gelenkten Luftströme in erster Linie dazu dienten, diesen in tröpfchenartige Gebilde aus einem zentralen Perlenkern und einem Film aus Natriumsilikat aufzuteilen.

Der Brei wurde direkt in eine Trockenkammer eingesprüht, in der die tropfenartigen Gebilde sich bewegten oder durch die bei etwa 65° C gehaltene Luft frei fielen, bis die Natriumsilikatüberzüge infolge Wasserabgabe nach etwa 10 Sekunden gelierten. Unmittelbar nach Bildung der Tröpfchen und während ihres freien Falles entstand durch Wirkung von Oberflächenspannungskräften auf jeder Perle eine konzentrische Silikatschicht.

Nach diesem anfänglichen Trocknen wurden die überzogenen Perlen gesammelt und langsam und unter heftigem Rühren in eine wäßrige 30%ige Lösung von Ammoniumchlorid gegeben, wobei das Verhältnis der Perlen zur Säurelösung etwa 3:1, bezogen auf Gewicht, betrug. Unter fortwährendem Rühren wurde das Gemisch auf 93° C gebracht und bei dieser Temperatur unter Umrühren 1 Stunde gehalten und dann die entstandene wäßrige Lösung von den Perlen abdekantiert. Um noch weiter Wasser und die in ihm gelösten Bestandteile zu entfernen, wurde das Produkt dann abgefiltert und 1 Stunde lang durch Erhitzen auf 177° C getrocknet. Die gewonnenen Glasperlen wiesen konzentrische, durchsichtige, hauptsächlich aus praktisch getrocknetem Kieselsäuregel bestehende einheitliche Überzüge mit nur einer Spur an zurückgebliebenem Natrium auf, deren Dicke im Durchschnitt etwa 2  $\mu$  betrug. Die zusammengesetzten Elemente besaßen effektive Brechungsindizes von etwa 2,9. Dies deutet darauf hin, daß die Perlen sachgemäß überzogen für die Verwendung als Reflexreflektor in Gefügen oder Bauteilen waren, bei denen ein flacher äußerer Überzug (Fig. 5) mit einem Brechungsindex von etwa 1,5 benutzt wird, ohne eine spezielle flache Schicht über dem Hohlspiegel zu benötigen.

Es läßt sich leicht daraus schließen, daß bei Anwendung höherer Natriumsilikatkonzentrationen auf

den Perlen dickere Überzüge herstellbar sind. Alternativ kann man gegebenenfalls die Dicke des Überzuges Schicht bei Schicht auf den Perlenkernen aufbauen, und zwar durch öfteres Wiederholen dieses Verfahrens.

Ein noch größerer Vorteil und erheblichere Verbesserungen dieser Art, wie man sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erreichen kann, liegt in der Leichtigkeit der Herstellung sphärischer Linsen bester optischer Eigenschaften in verschiedenen Farben. Es ist nun möglich, dauerhafte, gegen Witterungseinflüsse beständige Kugellinsen in zahlreichen bunten Farben und Farbtönungen herzustellen und Glasperlen mit einem organischen Farbpigment zu überziehen. Dieses (z. B. 3 Gewichtsprozent an Phthalocyaningrün-Festteilchen, bezogen auf das Gewicht des löslichen Silikates in der Lösung) braucht nur zu der für das Überziehen benutzten Lösung mit dem löslichen Silikat zugegeben zu werden.

Erfindungsgemäß hergestellte Kugellinsen sind als Bauelemente bei vielen verschiedenen reflexreflektierenden Gefügen und Geräten gut brauchbar. Auch eignen sie sich besonders als Linsenelemente in reflexreflektierenden flüssigen Farb- und Lack-Auftragsmitteln zum Aufsprühen auf vielerlei Oberflächen.

Zur Erläuterung der nach der Erfindung herstellbaren reflexreflektierenden Gefügen verbesserter Winkeleigenschaften und Brillanz soll zuerst der vereinfachte Aufbau in Fig. 3 herangezogen werden. Hier sind die Kugellinsenelemente 10 in einer Kunstharzschicht 13 gebunden, in der als rückstrahlendes Pigment beispielsweise ein Titandioxyd dispergiert ist. Dieses bedeckt nicht die frei liegende oder zu beleuchtende linsenförmige Oberfläche des Aufbaus (Gefüges). So geht ein von irgendeiner Lichtquelle kommendes und auftreffendes Lichtbündel, das entweder in einem Winkel zu der Normalen (Fig. 2) oder direkt senkrecht auftritt, durch die Kugellinsenelemente bis zu dem reflektierenden Pigment 13, wird dort reflektiert und durch die Linsenelemente zurückgeworfen und tritt als ein brillanter Kegel koaxialer Strahlen wieder aus. Aus Fig. 3 ist ferner zu erkennen, daß man eine dünne durchsichtige Schutzschicht 14 aus Kunstharz, deren Brechungsindex zweckmäßig kleiner als derjenige der Perlenkerne der Kugellinsen ist, über dem Aufbau anbringen, aber auch weglassen kann. Aufbauten mit einer linsenförmigen frei liegenden oder zu beleuchtenden Oberfläche (Fig. 3) werden vorzugsweise mit zusammengefügt Kugellinsenelementen gebildet, deren effektive Brechungsindizes etwa 1,9 betragen, obgleich man auch Elemente mit höherem Brechungsindex in der Schicht derart dispergieren kann, daß sie der Platte oder Unterlage vielfältige Eigenschaften verleihen.

Fig. 4 erläutert ein weiteres Gebilde, das aus einer durchsichtigen (gefärbten oder ungefärbten) Kunstharzschicht 15 besteht, in die die Kugellinsenelemente 10 eingebettet sind, von denen jedes halbkugelförmig mit einer Schicht 16 aus reflektierendem Material — z. B. Silber — überzogen ist (Silber kann als Dampf halbkugelförmig auf den Kugellinsen abgeschieden werden, nachdem diese zuvor auf der anderen Halbkugel mit einem leicht entfernbaren, zeitweiligen Bindemittel versehen worden sind, wie z. B. durch teilweises Einpressen der Kugellinsen in eine Schicht eines solchen Bindemittels, wobei die

Kugellinsen nach der Aufdampfung des Silbers von dem zeitweiligen Bindemittel abgetrennt werden). Nach Fig. 4 liegen die halbkugelig überzogenen Teile der Kugellinsenelemente in der Bindemittelschicht 15 an beliebigen Stellen. Für die gewünschte Reflexreflexion ist aber eine hinreichende Anzahl von Elementen in einer geeigneten Stellung oder Lage erforderlich. Beim Befolgen der hier gegebenen Lehren kann man ein solches einfaches Gefüge herstellen, das vielfältige und zahlreiche Farbtöne aufweist. Wie beim linsenähnlichen Aufbau nach Fig. 3 kann dieser von Fig. 4 vorzugsweise so hergestellt werden, daß man zumindest einen wesentlichen Teil von Kugellinsenelementen mit effektiven Brechungsindizes von etwa 1,9 benutzt.

Fig. 5 zeigt einen Aufbau mit glatter oder ebener nicht linsenartiger Oberfläche, der eine Bindemittelschicht 17 aus Kunstharz aufweist, in der ein reflektierendes Pigment dispergiert ist und wobei eine Schicht aus Kugellinsenelementen 10 in einer Lage so gebunden ist, daß sich eine Rückseite mit dem Material der Schicht 17 berührt oder von dieser umgeben wird. Zwischen den einzelnen Elementen 10 und über der Schicht 17 befindet sich eine transparente Farbschicht 18, die nicht die äußeren Enden der Kugellinsenelemente 10 überdeckt. Über den frei liegenden Kugellinsenelementen und der Farbschicht 18 befindet sich eine durchsichtige Kunstharzschicht 19, die dem Gefüge eine ebene Stirn- oder Vorderseitenfläche gibt. Die für diesen Aufbau zu benutzenden Kugellinsenelemente haben vorzugsweise einen Brechungsindex von etwa 2,9, wenn überhaupt ebene durchsichtige Schutzüberzüge mit einem Brechungsindex von etwa 1,5 genommen werden. Das Verhältnis des Brechungsindex des Perlenkernes zu demjenigen einer ebenen durchsichtigen Abdeckungsschicht beträgt erwünschtermaßen etwa 1 oder mehr, vorzugsweise 1,9.

Es können verschiedene Kunstharze für die Herstellung der erläuterten Gefüge und Bauteile benutzt werden. n-Butylmethacrylatharz und Gemische aus diesem mit anderen Harzen sind Beispiele eines geeigneten Bindemittels oder eines klaren, durchsichtigen Über- oder Abdeckungsmaterials. Der Aufbau nach Fig. 5 eignet sich für Schaffung unter reflexreflektierenden Bedingungen bei Nacht einer Farbe, die von derjenigen verschieden ist, die bei Tage zu sehen ist: Nachts wird das Licht der Scheinwerfer eines Fahrzeugs als typisches Beispiel einer Lichtquelle für die Erläuterung der Grundbegriffe einer Reflexreflexion auf das Bild auftreffen, durch die Kugellinsen hindurchgehen und dann zu den Insassen des Fahrzeugs wieder reflektiert. Die Farbe der Kugellinsen, d. h. der überzogenen Kerne nach der Erfindung, gegebenenfalls in Kombination mit dem Farbstoff aus dem reflektierenden Material in der Kunstharzschicht 17, wird für die Färbung maßgebend sein, die ein Schild unter den Reflexreflexionsbedingungen nachts aufzeigt. Bei Tage wird indessen die Farbe des Pigmentes in der Kunstharzschicht 18 die von dem Schild wiedergegebene Farbe weitgehend beeinflussen, obgleich diejenige der Kugellinsenelemente 10 bei gewissen Farbkombinationen den Gesamtfarbeeindruck, der von dem Beobachter wahrgenommen wird, beeinflussen kann.

Der vereinfachte Aufbau in Fig. 4 eignet sich gut für die Erzielung eines derartigen Ergebnisses. Zur Veranschaulichung mag dienen, daß ein blaues

Kugellinsenelement, d. h. ein Perlenkern, der, wie beschrieben, mit einem blauen Pigment überzogen ist, ein brillantes Blau als Schildfarbe (Fig. 4) bei einer bei Nacht erfolgenden Reflexreflexion ergibt. Bei Tage wird aber die Farbe des Schildes eher in großem Ausmaß von der Farbe jeglichen Pigmentes beeinflusst, die hinter oder zwischen den Perlen in der Kunstharzschicht 15 angebracht oder durch die Farbe des Rückseitenmaterials, auf das das Gefüge aufgebracht ist, wenn diese Bindemittelschicht durchsichtig ist. Selbstverständlich wird die Farbe der benutzten Kugellinsen bei den meisten Farbkombinationen die bei Tage zu sehende Farbe des Schildes beeinflussen, wobei sie häufig bewirkt, daß dieses in einer Farbe erscheint, die nicht genau derjenigen des Pigmentes zwischen den Kugellinsen entspricht. Dies kann man für die Herstellung oder Erzeugung ungewöhnlicher Effekte ausnutzen. So wird z. B. bei Verwendung von Gelb- und Blaukombinationen, d. h. von gelben Kugellinsen, die in einer blaugrün pigmentierten Schicht gebunden sind, tagsüber der Gesamteffekt (durch Ausgleich der Pigmentmengen und der Dichte der Kugellinsen in dem Aufbau) einer grünlichen Farbe auftreten, während nachts die Reflexreflexion eine brillierende gelbe Farbe aufzeigen wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch zur Herstellung von reflexreflektierenden Verbundelementen benutzt werden, die einen zentralen Glasperlenkern, einen metallischen Überzug aus einem reflektierenden Material, z. B. Aluminium über einem Teil, gewöhnlich einem Teil der Halbkugel des Glasperlenkernes, und einer praktisch gleichförmigen, wie im vorhergehenden beschriebenen Silikatschicht, die den halbkugelig überzogenen Kern umhüllt oder umgibt, aufweisen. In gleicher Weise kann man dann einen Glasperlenkern, der mit einer Silikatschicht überzogen ist, mit einem halbkugeligen Überzug aus einem reflektierenden Material versehen und dann das Zusammengefügte mit einer zusätzlichen Silikatschicht nach den gegebenen Lehren überziehen.

Die zusammengefügte oder zusammengesetzten reflexreflektierenden Elemente kann man besonders beim Reflektierendmachen verschiedener Gewebe und anderer Oberflächen benutzen. Dies kann so erfolgen, daß man eine Kunstharzschicht auf das Gewebe od. dgl. aufbringt und dann die zusammengesetzten reflexreflektierenden Elemente, die man erfindungsgemäß gebildet hat, in diese hineinpreßt. Da diese reflexreflektierenden Verbundelemente so hergestellt werden können, daß sie in ihren Überzügen Farbmateriale enthalten, ist man in der Lage, reflektierend gemachte Gewebe zu erzeugen, die bei Tag und Nacht den Blick des Betrachters anziehende Farben aufweisen.

So erhält man durch die Erfindung nicht nur neuartige nützliche Kugellinsen, sondern es steht auch ein praktisches Verfahren für ihre wirtschaftliche Herstellung zur Verfügung; man kann damit ebensogut verschiedene reflexreflektierende Platten — Bogen — oder Bandgefüge, von denen viele einen einfachen Aufbau aufweisen und alle neuartigen, hier wiedergegebenen Kugellinsen als Teile davon erzeugen.

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen von transparenten Kugellinsen mit einem transparenten Überzug,

dadurch gekennzeichnet, daß ein Brei oder eine Aufschlämmung, die in einer wäßrigen Lösung von einem löslichen Alkalisilikat kleine transparente Glasperlen oder Glaskugeln dispergiert enthält, zerstäubt wird und anschließend die Perlenüberzüge durch Entfernen des Wassers während des freien Falles der Partikeln zum Gelieren gebracht werden. 5

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung einer wäßrigen Lösung von löslichem Silikat, die einen färbenden transparenten organischen Stoff in so ausreichender Menge enthält, daß im entstandenen transparenten Überzug eine bei Beobachtung wahrnehmbare Färbung geschaffen wird. 10 15

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß aus den transparenten Silikatüberzügen nach ihrer durch Antrocknung verfestigten Gelbildung ein wesentlicher Anteil des Alkalis mit einer wäßrigen sauren Lösung entfernt wird. 20

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die überzogenen Glasperlen zum Zwecke einer vollkommenen Verfestigung des transparenten Silikat- 25

überzuges bei einer erhöhten, über dem Siedepunkt von Wasser liegenden Temperatur erhitzt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasperlen vor ihrem Einbringen in die wäßrige Lösung eines löslichen Alkalisilikates halbkugelig durch Aufdampfen von Metallen, insbesondere Aluminium, reflektierend gemacht werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasperlen nach ihrem Überziehen halbkugelig durch Aufdampfen eines Metalls, insbesondere Aluminium, reflektierend gemacht werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasperlen danach ein zweites Mal mit einem transparenten Silikatüberzug versehen werden.

8. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten transparenten Kugellinsen in Reflexreflektoren als Schicht auf oder in einer lichtreflektierenden Unterlage.

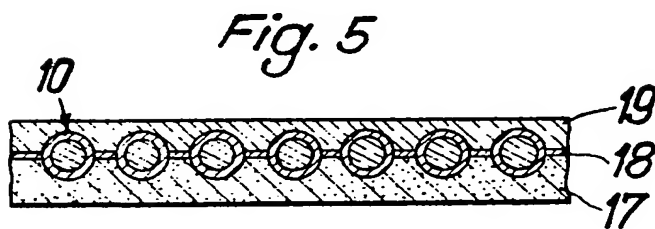
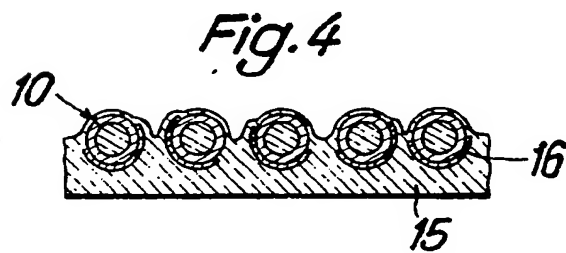
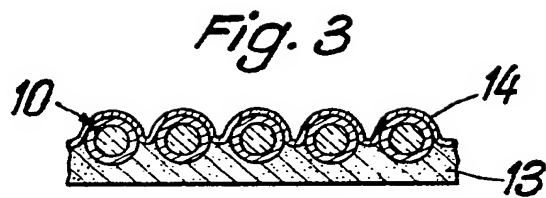
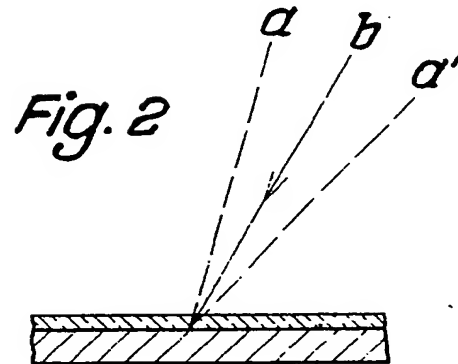
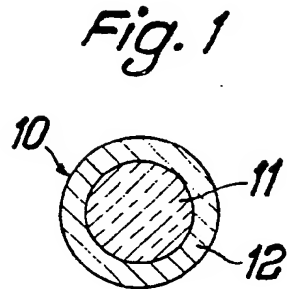
In Betracht gezogene Druckschriften:  
Deutsche Patentschrift Nr. 889 713.

---

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

---





Page Blank (usp



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto,**